



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08104791 A**(43) Date of publication of application: **23 . 04 . 96**

(51) Int. Cl. **C08L 53/00**
C08K 3/34
C08L 9/00
C08L 23/08
C08L 23/16
C08L 53/02

(21) Application number: **06242814**(22) Date of filing: **06 . 10 . 94**(71) Applicant: **UBE IND LTD**

(72) Inventor: **AKAGAWA TOMOHIKO**
SAKAI IKUNORI
HINENOYA SABURO

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a lightweight polypropylene resin compsn. capable of providing a molded product excellent in rigidity, thermal deformation resistance and impact resistance, and suitable for an automobile outside plate, etc., by mixing two specific block copolymers with talc at a specific wt. ratio.

CONSTITUTION: 60-90wt.% crystalline ethylene-propylene block copolymer having an ethylene unit content of 0.5 to 8wt.%, a boiling n-heptane insolubles content of at least 95wt.% in the

polypropylene component thereof, and a melt flow rate of 5 to 70g/10min is mixed with (B) 5-20wt.% hydrogenated polybutadiene block copolymer comprising 15-30wt.% polybutadiene block(s) having a 1,2-vinyl bond content of at most 20mol% and 85-70wt.% polybutadiene block(s) having a 1,2-vinyl bond content of 30 to 50mol%, and having at least 90mol% of the double bonds thereof hydrogenated and a melt flow rate of 2 to 15g/10min and (C) 5-35wt.% talc having an average particle diameter of 3 to 5 μ m, a BET specific surface area of 5 to 13m²/g, and a top-cut diameter smaller than 20 μ m.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104791

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/00	L L Y			
C 0 8 K 3/34	K C X			
C 0 8 L 9/00	L B F			
23/08				
23/16	L C Y			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-242814

(22) 出願日 平成6年(1994)10月6日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 赤川 智彦

大阪府堺市築港新町3-1 宇部興産株式会社堺工場内

(72) 発明者 酒井 郁典

大阪府堺市築港新町3-1 宇部興産株式会社堺工場内

(72) 発明者 日根野谷 三郎

大阪府堺市築港新町3-1 宇部興産株式会社堺工場内

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 本発明は特定の (A) 結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体、(B) 特定の水素化ポリブタジエンブロック共重合体、(C) 特定のタルクからなるポリプロピレン系樹脂組成物である。

【効果】 本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、軽量かつ剛性、耐熱変形性、および耐衝撃性に優れ、外観の良好な成形品を提供することができるから、自動車の外板や内装、家電製品の筐体などの工業用部品などに好ましく用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 成分

成分がエチレン含有量 0.5～8 重量%、ポリプロピレン成分の沸騰 n-ヘプタン不溶分 95 重量%以上、メルトフローレイト (MFR; 230℃、2160 g) が 5～70 g/10 分である

結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体

..... 60～90 重量%

(B) 成分

(a) 1, 2-ビニル結合の割合が 20 モル%以下であるポリブタジエンのブロック (ブロック I) と、1, 2-ビニル結合の割合が 30～50 モル%であるポリブタジエンのブロック (ブロック II) からなり

(b) ブロック I の割合が 15～30 重量%、ブロック II の割合が 70～85 重量%であり、かつブロック成分の結合が一般式 I-II、(I-II)_nX (X はカップリング剤残基、n ≥ 2) で示される直鎖あるいは分岐状ブロック共重合体であり

(c) 二重結合の内の 90 モル%以上が水素添加されている MFR (230℃、10 kg 荷重) が 2～15 である

水素化ポリブタジエン系ブロック重合体..... 5～20 重量%

(C) 成分

(a) レーザー回折法で測定した平均粒子径が 3～5 μm

(b) BET 比表面積が 5～13 m²/g

(c) トップカット径が 20 μm 未満である

タルク..... 5～35 重量%

からなるポリプロピレン系樹脂組成物。

* レン含有量が 20～45 重量%である請求項第 1 項記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体の常温 p-キシレン可溶分量が 4～20 重量%であり、かつ該常温 p-キシレン可溶分のエチ*

【請求項 3】

(A) 成分

成分がエチレン含有量 0.5～8 重量%、ポリプロピレン成分の沸騰 n-ヘプタン不溶分 95 重量%以上、メルトフローレイト (MFR; 230℃、2160 g) が 5～70 g/10 分である

結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体

..... 60～90 重量%

(B) 成分

(a) 1, 2-ビニル結合の割合が 20 モル%以下であるポリブタジエンのブロック (ブロック I) と、1, 2-ビニル結合の割合が 30～50 モル%であるポリブタジエンのブロック (ブロック II) からなり

(b) ブロック I の割合が 15～30 重量%、ブロック II の割合が 70～85 重量%であり、かつブロック成分の結合が一般式 I-II、(I-II)_nX (X はカップリング剤残基、n ≥ 2) で示される直鎖あるいは分岐状ブロック共重合体であり

(c) 二重結合の内の 90 モル%以上が水素添加されている MFR (230℃、10 kg 荷重) が 2～15 である

水素化ポリブタジエン系ブロック重合体..... 5～20 重量%

(C) 成分

(a) レーザー回折法で測定した平均粒子径が 3～5 μm

(b) BET 比表面積が 5～13 m²/g

(c) トップカット径が 20 μm 未満である

タルク..... 5～35 重量%

からなるポリプロピレン系樹脂組成物に対して

(D) 下記のエラストマー

- (a) エチレン・プロピレン共重合体ゴム
- (b) エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム
- (c) エチレン・ブテン共重合体ゴム
- (d) ポリスチレン構造を有するブロック（ブロックS）とポリブタジエン構造を有するブロック（ブロックB）からなる水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体

からなる群から選ばれた1種または2種以上のエラストマーを（B）成分100重量部に対して200重量部以下添加してなるポリプロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽量かつ剛性、耐熱変形性、および耐衝撃性に優れ、外観の良好な成形品を提供することのできるポリプロピレン系樹脂組成物に関する。本発明は自動車用や家電製品などの工業用部品に好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来より、プロピレン・エチレンブロック共重合体などのポリプロピレン系樹脂を主成分に、エチレン・プロピレンゴムやエチレン・ブテンゴム、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物などのエラストマー、およびタルクなどの無機充填剤を組み合わせたポリプロピレン系樹脂組成物は、剛性や耐衝撃性に優れ、高い成形性を有し、かつリサイクルが比較的容易であるため、ポリプロピレン系樹脂組成物を自動車のバンパーなどに用いることは広く行われてきた。また、ポリプロピレン系樹脂やエラストマー、或いは無機充填剤を変えることにより、ポリプロピレン系樹脂組成物の剛性や耐衝撃性、成形性などを改良することは色々と検討されてきた。このようなポリプロピレン系樹脂組成物としては、結晶性エチレン・プロピレン共重合体と特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム、およびタルクを組み合わせたもの（特開昭58-168649）があ

る。また、結晶性エチレン・プロピレン共重合体に特定の水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・プロピレンゴム、およびタルクを組み合わせること（特開平3-172339）も検討された。さらに、結晶性エチレン・プロピレン共重合体に特定の水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・ブテンゴム、およびタルクを組み合わせること（特開平4-57848）も検討された。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】近年、ポリプロピレン系樹脂製の自動車用内装部品や外装部品については、工程の簡略化の見地から無塗装化が検討されるようになってきた。また、ポリプロピレン系樹脂をCDプレーヤーなどの音響機器の筐体、或いは電気掃除機やテレビ受像機などの家電製品の筐体に用いることが検討された。したがって、ポリプロピレン系樹脂製品には、従来以上に剛性や耐熱変形性、耐衝撃性が要求されるとともに、射出成形後の製品外観が良好であることも要求されるようになってきた。しかし、このような要求を全て満たすようなポリプロピレン系樹脂組成物は未だ得られていなかった。本発明は、剛性や耐熱変形性、耐衝撃性を高いレベルで兼ね備え、さらに製品外観が良好なポリプロピレン系樹脂組成物を得ることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、下記の諸成分、すなわち、

(A) 成分

成分がエチレン含有量0.5～8重量%、ポリプロピレン成分の沸騰n-ヘプタン不溶分95重量%以上、メルトフローレイト（MFR；230℃、2160g）が5～70g/10分である

結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体

.....60～90重量%

(B) 成分

(a) 1, 2-ビニル結合の割合が20モル%以下であるポリブタジエンのブロック（ブロックI）と、1, 2-ビニル結合の割合が30～50モル%であるポリブタジエンのブロック（ブロックII）からなり

(b) ブロックIの割合が15～30重量%、ブロックIIの割合が70～85重量%であり、かつブロック成分の結合が一般式I-II、(I-II)_nX（Xはカップリング剤残基、n≥2）で示される直鎖あるいは分岐状ブロック共重合体であり

(c) 二重結合の内の90モル%以上が水素添加されているMFR（230℃、10kg荷重）が2～15である

水素化ポリブタジエン系ブロック重合体……………5～20重量%

(C) 成分

(a) レーザー回折法で測定した平均粒子径が3～5 μm

(b) BET比表面積が5～13 m^2/g

(c) トップカット径が20 μm 未満である

タルク……………5～35重量%

からなるポリプロピレン系樹脂組成物。である。

【0005】以下、本発明について詳しく説明する。まず、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物の各成分について説明する。

【0006】(A) 成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物において用いられる(A)成分は、結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体であり、特に以下のものが好ましい。

【0007】本発明に用いられる成分(A)の結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体は、エチレン含有量が0.5～8重量%であり、特に好ましくは2～5重量%である。0.5重量%未満の場合には、前記水添ジエン系重合体を添加しても得られる樹脂組成物の耐衝撃性が不足し、10重量%を超すと剛性や耐熱変形性の低下が著しい。また、結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体のポリプロピレン成分は沸騰n-ヘプタン不溶分として95重量%以上が必要である。沸騰n-ヘプタン不溶分はポリプロピレンの結晶性を表わす指標であり95重量%未満の場合は剛性、耐熱変形性が不足する。ここで、ブロック共重合体のポリプロピレン成分とはエチレン・プロピレン共重合の前段階で製造されるポリプロピレンホモポリマーを言う。沸騰n-ヘプタン不溶分はこのポリプロピレンホモポリマーを円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器にて6時間沸騰抽出して得られる残渣を求めたものである。該結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体はMFR(230℃、2160g)が5～70g/10分、好ましくは10～50g/10分である。MFRが5g/10分未満のポリプロピレンを用いた組成物は流れが悪いので、複雑な形状に射出成形した場合、成形性不良や製品外観の不良が生じやすいという問題がある。一方、MFRが70g/10分以上のポリプロピレンは分子量が過少なので、かかるポリプロピレンを用いた組成物は剛性や機械的強度に劣るという問題がある。

【0008】エチレン・プロピレンブロックコポリマーとしては、エチレン含有量が8重量%以下のものが好ましく、2～5重量%の範囲のものが特に好ましい。ここで、エチレン含有量とは、エチレン・プロピレンブロックコポリマー中にポリエチレン或いはエチレン・プロピレン共重合体として含まれているエチレンの含有量をいう。エチレン・プロピレンブロック共重合体中のエチレン含有量は、以下のようにして求めることができる。まず、エチレン共重合量が既知の(A)成分について赤外吸収スペクトルを測定し、そのメチル基(プロピレン構

造に対応)とメチレン基(プロピレン構造およびエチレン構造に対応)の各々の特性吸収の吸光度を求める。これらの特性吸収の吸光度と、共重合したエチレンの量の割合から、検量線を作製する。この検量線を用いて求めることができる。

【0009】エチレン・プロピレンブロック共重合体は、常温p-キシレン可溶分と、常温p-キシレン不溶分からなるが、常温p-キシレン可溶分の割合は4～20重量%の範囲のものが好ましく、5～12重量%の範囲のものが特に好ましい。ここで、常温p-キシレン可溶分とは、エチレン・プロピレンブロック共重合体を沸騰p-キシレンに完全に溶解させたものを静置して20℃に降温し、1昼夜静置し、析出してきた常温p-キシレン不溶分を濾別して分離し、得られた濾液から回収した重合物をいい、主に低分子ポリプロピレンとエチレン・プロピレン共重合ゴムから主に構成されている。一方、常温p-キシレン不溶分は、主に高分子量のアイソタクチックポリプロピレンから主に構成されている。さらに、該結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体の常温p-キシレン可溶分のエチレン含有量は20～45重量%、好ましくは25～40重量%である。エチレン含有量が20重量%未満ではエチレン・プロピレンブロック共重合体ゴムと結晶性ポリプロピレンとの相溶性が増し剛性、耐熱変形性が著しく低下し、また共重合体ゴムのガラス転移温度が高くなり耐衝撃性も低下する。エチレン含有量が40重量%以上では結晶性ポリプロピレンに分散している共重合体ゴムドメインの分散相サイズが大きくなり耐衝撃性が低下し好ましくない。

【0010】(B) 成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物において用いられる(B)成分は、(a)1,2-ビニル結合の割合が20モル%以下であるポリブタジエンのブロック(ブロックI)と、1,2-ビニル結合の割合が30～50モル%であるポリブタジエンのブロック(ブロックII)からなり(b)ブロックIの割合が15～30重量%、ブロックIIの割合が70～85重量%であり、かつブロック成分の結合が一般式I-II、(I-II) n X(Xはカップリング剤残基、 $n \geq 2$)で示される直鎖あるいは分岐状ブロック共重合体であり(c)二重結合の内の90モル%以上が水素添加されているMFR(230℃、10kg荷重)が2～15である水素化ポリブタジエン系ブロック重合体である。

【0011】(B)成分は、1,2-ビニル結合の割合が20モル%以下であるブロック(ブロックI)と、

10

20

30

40

50

1, 2-ビニル結合の割合が30~50モル%であるブロック (ブロックII) からなるポリブタジエン系ブロック重合体を水素化したものである。上記のポリブタジエン系ブロック重合体は、ブロック成分の結合が一般式I-II、 $(I-II)_nX$ (X はカップリング剤残基、 $n \geq 2$) で示される直鎖あるいは分岐状ブロック共重合体でありMFR (230℃、10kg荷重) が2~15である。

【0012】上記ポリブタジエン系ブロック共重合体において、ブロックIは二重結合に占める1, 2-ビニル結合の割合が20モル%以下のポリブタジエンのブロックであり、主にcis-1, 4-結合およびtrans-1, 4-結合からなる。したがって、ポリブタジエン系ブロック共重合体を水素化した(B)成分においては、ブロックIはポリエチレン類似の構造をとる。このため(B)成分においてブロックIに対応する部分は高い結晶性を有し、ハードセグメントとしての役割を果たすので、ポリプロピレン系樹脂組成物の剛性や熱変形温度を高める働きを有する。

【0013】ブロックI中の1, 2-ビニル結合の割合は20モル%以下でなくてはならない。ブロックI中の1, 2-ビニル結合の割合は20モル%を超えると、水素添加後、エチレン・ブテン-1共重合体類似の構造の割合が多くなるので、結晶性が低くなり、ハードセグメントとしての役割を果たすことができなくなるからである。

【0014】また、ブロックIは、5,000以上、好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上の分子量を有する必要がある。ブロックIの分子量が5,000未満であると、ブロックIの分子量が小さ過ぎるため、水添後ハードセグメントとしての役割を十分果たせないから好ましくない。

【0015】一方、ブロックIIは二重結合に占める1, 2-ビニル結合の割合が30~50モル%、好ましくは35~45モル%のものである。したがって、ポリブタジエン系ブロック共重合体を水素化した成分(B)中においては、ブロックIIはエチレン・ブテン-1ランダム共重合体やスチレン・ブタジエンゴム類似の構造をとることになるので、ソフトセグメントとしての機能を果たす。これによりポリプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性を高める働きを有する。ブロックIIの二重結合に占める1, 2-ビニル結合の割合が30~50モル%の範囲外となると、(B)成分中でブロックIIはポリエチレンまたはポリブテン-1類似の構造をとるようになり、ゴム性が低くなる。このため、かかる(B)成分を用いても耐衝撃性の高いポリプロピレン系樹脂組成物は得られない。また、ブロックIIは、5,000以上、好ましくは10,000以上、さらに好ましくは15,000以上の分子量を有する必要がある。ブロックIIの分子量が5,000未満であると、ブロックIIの分子量が小さ過ぎ

るため、耐衝撃性の高いポリプロピレン系樹脂組成物が得られない。

【0016】ポリブタジエン系ブロック共重合体中のブロックIとブロックIIの割合は、ブロックIとブロックIIの合計量を100重量%とする時、ブロックIの割合が15~30重量%、ブロックIIの割合が70~85重量%であり、好ましくは、ブロックIの割合が15~25重量%、ブロックIIの割合が75~85重量%である必要がある。ブロックIの割合が15重量%未満であると、(B)成分中のブロックI由来のポリエチレンセグメントが不足するため、かかる(B)成分を用いた時は剛性や熱変形温度の高いポリプロピレン系樹脂組成物が得られないという問題がある。一方、ブロックIの割合が30重量%を超えると、(B)成分中のブロックI由来のポリエチレンセグメントが過剰になるため、かかる(B)成分を用いた時は耐衝撃性の高いポリプロピレン系樹脂組成物が得られない。

【0017】(B)成分においては、ポリブタジエン系ブロック共重合体中の二重結合の内90モル%以上が水素化されている必要がある。水素添加された二重結合の割合が90モル%未満であるものは、耐熱性や耐候性が不十分なので、かかる水素添加物を用いることは好ましくない。

【0018】また、(B)成分のメルトフローレート(230℃、10kg)は2~15g/10分、好ましくは2~10g/10分の範囲である。メルトフローレート(230℃、10kg)が2g/10分未満である(B)成分を用いたポリプロピレン系樹脂組成物は、自動車用部品を成形した時に部品表面にフローマークが発生しやすくなるという問題を有している。一方、メルトフローレートが15g/10分を超える(B)成分は、ブロックIおよびブロックIIの分子量が小さくなり過ぎるから、このような(B)成分を用いてもポリプロピレン系樹脂組成物の剛性や耐衝撃性などはあまり改善されない。

【0019】(B)成分は例えば特願平3-128957号に示されているような方法、すなわち、1, 3-ブタジエンを二段階でリビング重合することにより得られる。具体的には、1, 3-ブタジエンを、有機リチウム化合物などの有機アルカリ金属化合物でリビング重合してブロックIを得た後、引き続いてジエチルエーテルやTHFなどのエーテル類やテトラメチルエチレンジアミンなどの第3級アミンなどのルイス塩基および1, 3-ブタジエンを追加し、第2段目の重合を行い、ブロックIとブロックIIとが結合した構造のポリブタジエンを得る。得られたポリブタジエンを、テトラクロロ珪素やブチルトリクロロ珪素、テトラクロロ錫、テトラクロロゲルマニウムなどのカップリング剤と反応させ、所謂ラジアル型のポリブタジエン系ブロック共重合体を得る。得られたポリブタジエン系ブロック共重合体を水素化して

成分(B)を得る。

【0020】第1段階の重合において用いられる有機リチウム化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。

【0021】第2段階の重合において添加されるルイス塩基としては、ジエチルエーテル、THF、プロピルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類や、テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、トリブチルアミンなどの第3級アミンが挙げられる。

【0022】カップリング剤としては、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロ珪素、ブチルトリクロロ珪素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジプロモエタン、1,4-クロルメチルベンゼン、ビス(トリクロルシリル)エタン、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどから選ばれるものを1種または2種以上用いることができる。

【0023】また、水素化剤としては、ジシクロベンタジエニルチタンハライド、有機カルボン酸ニッケル、有機カルボン酸ニッケルと周期律表第I~III族の有機金属化合物からなる水素化触媒、ニッケルや白金、パラジウム、ルテニウム、レニウム、ロジウムなどの希土類やカーボン上に担持した触媒、コバルト錯体、ニッケル錯体、ロジウム錯体、ルテニウム錯体などの金属錯体、Zr-Ti-Fe-V-Cr合金、Zr-Ti-Nb-Fe-V-Cr合金が挙げられる。

【0024】(C)成分

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物において用いられる(C)成分は、タルクであって、

(a) レーザー回折法で測定した平均粒子径が3~5 μ m

(b) BET比表面積が5~13 m^2/g

(c) トップカット径が20 μ m未満であるという要件を満たすものである。

【0025】(C)成分として用いられるタルクは、レーザー回折法で測定した平均粒子径が3~5 μ mの範囲である必要がある。平均粒子径が3 μ m未満のタルクは平均アスペクト比が小さいので、このようなタルクを用いてもポリプロピレン系樹脂組成物の剛性はあまり改善されない。一方、平均粒子径が5 μ mを超えるタルクを用いた場合、耐衝撃性の高いポリプロピレン系樹脂組成物は得られない。また剛性もあまり改善されない。

【0026】また、BET比表面積、すなわちタルクに液体窒素温度で窒素を吸収させ、その物理吸着量からB

ET理論によって求めた液体窒素温度での窒素の吸着量は、5~13 m^2/g 、好適には7~11 m^2/g である。BET比表面積が5 m^2/g 未満のタルクを用いた場合、ポリプロピレン系樹脂組成物の剛性はあまり改善されない。一方、BET比表面積が13 m^2/g を超えるタルクは微細粒子の割合が多くなるので、このようなタルクを用いた場合、やはりポリプロピレン系樹脂組成物の剛性はあまり改善されない。

【0027】また、タルクのトップカット径、すなわち、そのタルクに含まれる粒子の内最も大きなものの直径は20 μ m未満である必要がある。トップカット径が20 μ mを超えるようなタルクは粒径の大きな粒子の割合が多くなるから、このようなタルクを用いた場合、得られるポリプロピレン系樹脂組成物の耐衝撃性は著しく小さくなる。

【0028】かかるタルクは、タルク原石をローラーミルやクラッシャーなどの公知の粉碎機で所定の平均粒子径まで粉碎し、次いで、乾式分級機により粒子径の大きなものと小さなものを除くことによって製造することができる。

【0029】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、(A)成分の結晶性ポリプロピレンの割合が60~90重量%、(B)成分の水素化ポリブタジエン系ブロック共重合体の割合が5~20重量%、(C)成分のタルクの割合が5~35重量%の範囲である。(B)成分の割合が5重量%未満のポリプロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性が小さ過ぎ、20重量%より多いポリプロピレン系樹脂組成物は剛性が低い。また、(C)成分が5重量%より少ないポリプロピレン系樹脂組成物は剛性が低く、35重量%より多いポリプロピレン系樹脂組成物は耐衝撃性が低いという問題がある。

【0030】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物には、さらに(D)成分として、エチレン・プロピレングム、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム、エチレン・ブテンゴム、水素化スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴムなどのエラストマーを添加することができる。

【0031】エチレン・プロピレングムとしては、エチレン含有量60~80重量%、ムーニー粘度ML₁₊₁(100℃)が10~70のものが好ましい。

【0032】エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴムとしては、エチレン含有量60~80重量%、ムーニー粘度ML₁₊₁(100℃)が10~70のものが好ましい。

【0033】エチレン・ブテン共重合体ゴムとしては、ブテン含有量10~25重量%、ムーニー粘度ML₁₊₁(100℃)が5~20のものをを用いることができる。

【0034】水素化スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体としては、ポリスチレン構造を有するブロック(ブロックS)とポリブタジエン構造を有するブ

ロック（ブロックB）からなり、ブロックSの全体に占める割合が10～30重量%の範囲であり、メルトフローレート（MFR；230℃、5kg）が0.7～10g/10分の範囲のものが好ましい。

【0035】（D）成分の添加量は、（B）成分の水素化ポリブタジエン系ブロック共重合体100重量部に対して200重量部以下が望ましい。

【0036】本発明の組成物には、必要に応じ酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、顔料などを添加することができる。酸化防止剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン)-2, 4-ビスオクチルチオール-1, 3, 5-トリアジン、*N*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス〔メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ジラウリルチオジプロピオジネートなどが挙げられる。

【0037】紫外線吸収剤および光安定剤としては、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールトリデシルアルコール縮合物などを挙げることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明について具体的に説明する。実施例における物性の測定法を以下に示す *

(A) 成分（結晶性ポリプロピレン）

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
MFR (g/10分)	22	22	40	4	80	24
エチレン含有量 (wt%)	3.0	3.0	3.0	3.8	2.1	0
<i>n</i> -ヘプタン不溶分 (wt%)	96.8	96.2	96.5	97.0	96.1	94.2
<i>p</i> -キシレン可溶分量 (wt%)	9	9	9	9	9	—
エチレン含有量 (wt%)	27	35	27	47	18	—
極限粘度 (η)	7	7	6	7	6	—

【0041】

*す。物性の測定に用いた試験片は、日本製鋼所株式会社製、J100SAII型射出成形機を用い、シリンダー設定温度210℃、金型温度40℃の条件で射出成形した。

(1) メルトフローレート (MFR)

ASTM D1238に規定された方法により測定した。

(2) 曲げ弾性率

ASTM D790に規定された方法により測定した。

(3) 熱変形温度

ASTM D648に規定された方法により測定した。ファイバーストレスは18.5kg/cm²で測定した。

(4) 表面硬度

ASTM D685に規定された方法により測定した。鋼球はRを用い評価の値はRスケールで示した。

(5) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に規定された方法により測定した。測定温度は23℃で行った。

(6) フローマーク発生率

フローマークは金型表面が忠実に転写されずに流れ方向に垂直に発生する規則的な帯状の凸凹であり、ミクロンオーダーの歪みが成形品表面に発生する不良現象である。フローマーク発生率は厚さ3mm、幅10mm、長さ2000mmのスパイラル状の流路をもつ樹脂流路長測定用金型を用い、射出成形を行い流路長を測定した。この流動長測定用スパイラル状のサンプルにおいてフローマークが発生し始めた流路長を測定し、サンプルの全長に対するフローマークの発生している流路長の長さの割合をフローマーク発生率とした。

【0039】〔ポリプロピレン系樹脂組成物の各成分〕実施例および比較例で使用したポリプロピレン系樹脂組成物の調製に用いた各成分は表1～表4に示す通りである。

【0040】

【表1】

【表2】

(B) 成分 (水素化ポリブタジエン系ブロック共重合体)

	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
構 造	A	A	A	B	C	A	C
M F R* (g/10分)	5	40	2	5	5	0.3	17
(I) 部1,2-ビニル結合量 (wt%)	15	15	15	15	15	15	15
(I) 部含有量 (wt%)	17	17	30	15	30	30	40
(II) 部1,2-ビニル結合量 (wt%)	40	40	40	40	40	25	60

(B) 成分の構造

A: (I-II), X (ラジアル型)

B: I-II (ジブロック型)

C: I-II-I (トリブロック型)

X: カップリング剤残基

I: ブロック I

II: ブロック II

* MFRは230℃、10kg荷重で測定した。

R-1~7の水添量は95モル%以上である。

【0042】

【表3】

(C) 成分 (タルク)

	T-1	T-2	T-3
(a) 平均粒子系 (μm)	4.1	6.0	3.6
(b) BET比表面積 (m ² /g)	9	4	15
(c) トップカット径 (μm)	15	30	15

【0043】

【表4】

(D) 成分 (エラストマー)

	R-8	R-9	R-10	R-11
(a) 種 類	EPR	EBR	EPDM	SEBS
(b) ML ₁₊₄ (100℃)	40	13	80	—
(c) エチレン含有量 (wt%)	75	87	75	—
(d) 沃 素 価 (wt%)	—	—	15	—
(e) スチレン含有量 (wt%)	—	—	—	13
(f) M F R (g/10分)	—	—	—	9

MFR: 230℃、5kg

EPR: エチレン・プロピレン共重合体ゴム

EBR: エチレン・ブテン共重合体ゴム

EPDM: エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム

SEBS: 水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム

【0044】実施例1~9

表5に示した処方 (A) 成分~ (D) 成分、酸化防止剤、光安定剤、および顔料をタンブラーミキサーで混練後、二軸混練押出機で熔融、混練し、ポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ペレット化した。酸化防止剤としては2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールおよびテトラキス [メチレン3 (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンを、ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対し、前者を0.1重量部、後者を0.2重量部用いた。

光安定剤としては、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケートを、ポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対し0.1重量部用いた。顔料としてはポリプロピレン系樹脂組成物100重量部に対し酸化鉄0.7重量部および酸化チタン0.3重量部を用いた。ポリプロピレン系樹脂組成物のペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表5に示す。

【0045】

【表5】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(A) 成分 (重量部)	P-1 (65)	P-2 (65)	P-3 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)
(B) 成分 (重量部)	R-1 (15)	R-1 (15)	R-1 (15)	R-2 (15)	R-3 (15)	R-4 (15)	R-5 (15)	R-1 (9)	R-1 (9)
(C) 成分 (重量部)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)
(D) 成分 (重量部)	—	—	—	—	—	—	—	R-8 (6)	R-9 (6)
MFR (g/10分)	10.9	10.5	26.2	13.2	10.2	13.4	8.7	11.1	11.6
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	26200	26500	27300	25700	25800	24500	24800	25000	25700
熱変形温度 (°C)	79	78	81	78	80	76	77	76	78
表面硬度 (R)	87	88	88	86	88	83	86	83	86
アイゾット (kg・cm/cm)	35	32	25	27	30	24	23	29	25
フローマーク発生率 (%)	24	27	21	22	26	26	32	23	24

【0046】比較例 1～3

(A) 成分を、本発明において規定している範囲外のもの (P-4～P-6) に変えた以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ペレットとした。このペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表 6 に示す。比較例 1 のポリプロピレン系樹脂組成物は、実施例のポリプロピレン系樹脂組成物と比較し、フローマークの発生率が高く、製品外観面で劣る。また、比較例 2 および 3 はアイゾット衝撃強度で劣る。

【0047】比較例 4、5

(B) 成分を本発明の範囲外のもの (R-6、R-7) に変えた以外は実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を調整し、ペレットとした。このペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表 6 に示す。実施例に比較し、比較例 4 はアイゾット衝撃強度が低く、またフローマーク発生率が高く製品外 *

観の問題がある。また比較例 5 は曲げ弾性率、熱変形温度、表面硬度が低く、工業部品用に適用するには剛性が低い。

【0048】比較例 6～9

(B) 成分を用いず、代わりに (D) 成分を添加した以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ペレットとした。このペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表 6 に示す。比較例 6～9 のポリプロピレン系樹脂組成物は、実施例のポリプロピレン系樹脂組成物と比較して、曲げ弾性率、熱変形温度、表面硬度とアイゾット衝撃強度のバランスに劣り、工業用部品に使用するには製品デザイン面で肉厚を増すなどを行う必要があり、適したものとは言えない。

【0049】

【表 6】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A) 成分 (重量部)	P-4 (65)	P-5 (65)	P-6 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (65)
(B) 成分 (重量部)	R-1 (15)	R-1 (15)	R-1 (15)	R-6 (15)	R-7 (15)	—	—	—	—
(C) 成分 (重量部)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)	T-1 (20)
(D) 成分 (重量部)	—	—	—	—	—	R-8 (15)	R-9 (15)	R-10 (15)	R-11 (15)
MFR (g/10分)	1.8	36.6	8.3	8.0	10.2	11.2	12.0	9.7	11.3
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	24300	24800	26100	25700	22000	22100	23800	22700	22400
熱変形温度 (°C)	76	77	77	76	71	72	75	73	74
表面硬度 (R)	84	85	86	86	78	76	80	76	78
アイゾット (kg・cm/cm)	42	13	11	15	33	20	14	21	24
フローマーク発生率 (%)	48	31	33	50	28	23	25	31	24

【0050】比較例 10 および 11

(C) 成分に、本発明で規定している条件を満たさないものを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹脂組成物を調製し、ペレットとした。このペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表 7 に示す。比較例 10 および 11 のポリプロピレン系樹脂組成物を実施例のポリプロピレン系樹脂

組成物と比較すると、アイゾット衝撃強度が低いことが判った。

【0051】比較例 12～14

比較例 12 では (B) 成分の量を減らし、比較例 13 では (C) 成分を除き、比較例 14 では (C) 成分の量を増加し、本発明で規定している条件を満たさない配合とした以外は、実施例 1 と同様にしてポリプロピレン系樹

脂組成物を調整し、ペレットとした。このペレットを射出成形機で試験片に成形し、物性試験を行った。結果を表7に示す。実施例に比較し、比較例12ではアイゾット衝撃強度、比較例13では曲げ弾性率、熱変形温度、*

* 表面硬度などの剛性、比較例14ではアイゾット衝撃強度とフローマーク発生率が劣ることが判った。

【0052】

【表7】

	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
(A) 成分 (重量部)	P-1 (65)	P-1 (65)	P-1 (78)	P-1 (85)	P-3 (65)
(B) 成分 (重量部)	R-1 (15)	R-1 (15)	R-1 (2)	R-9 (15)	R-10(15)
(C) 成分 (重量部)	T-2 (20)	T-3 (20)	T-1 (20)	—	T-1 (40)
(D) 成分 (重量部)	—	—	—	—	—
MFR (g/10分)	10.7	10.1	13.2	13.6	6.7
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	25400	24700	28100	13300	25200
熱変形温度 (°C)	77	77	83	64	86
表面硬度 (R)	86	87	90	68	88
アイゾット (kg・cm/cm)	18	20	9	48	8
フローマーク発生率 (%)	23	27	23	17	61

【0053】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、軽量かつ剛性、耐熱変形性、および耐衝撃性に優

※れ、外観の良好な成形品を提供することができるから、自動車の外板や内装、家電製品の筐体などの工業用部品などに好ましく用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08L 53/02

識別記号

LLY

庁内整理番号

FI

技術表示箇所